

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-086025

(43)Date of publication of application : 20.03.2003

(51)Int.Cl.

H01B 5/14

C23C 14/08

C23C 14/48

H01B 13/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2001-272787

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.2001

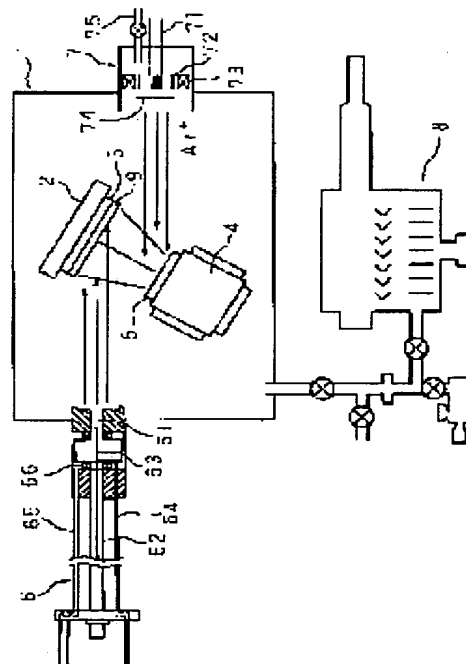
(72)Inventor : OGURA MORIO  
USUKI TATSURO

## (54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM FORMING SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a transparent conductive film forming substrate having low specific resistance, high transmissivity and good flatness and allowing forming film on film containing organic material or substrate containing organic material without damaging the organic material, and a method for manufacturing the same.

**SOLUTION:** A substrate 3 and a target composed of alloy of In and Sn is arranged in a film forming chamber 1. Ar gas ion beam is introduced in the film forming chamber 1 and to impinge on the target 5. Construction atoms of the target 5 is discharged as sputter to be supplied to the substrate 3. Oxidation gas containing oxygen radical as a major component is introduced to the film forming chamber 1 from an ECR radical source 6 to form ITO film 9 on the substrate 3.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-86025  
(P2003-86025A)

(43) 公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 B 5/14		H 0 1 B 5/14	A 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	D 5 F 0 5 1
		14/48	D 5 G 3 0 7
H 0 1 B 13/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00	5 0 3 B 5 G 3 2 3
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	M
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-272787(P2001-272787)

(22) 出願日 平成13年9月7日 (2001.9.7)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 小倉 盛生

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 臼杵 辰朗

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100078868

弁理士 河野 登夫

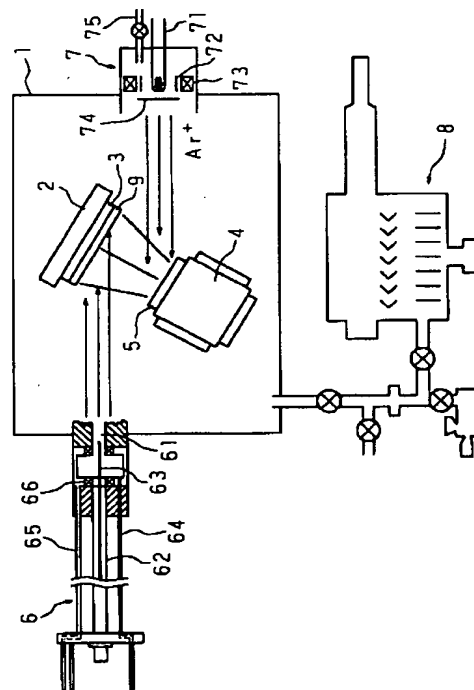
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電膜成膜基板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 比抵抗が低く、透過率が高く、良好な平坦性を有するとともに、有機材料を含む膜上、又は有機材料を含む基板の上に、有機材料がダメージを受けることなく成膜できる、透明導電膜成膜基板及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 成膜室1内に基板3と、InとSnとの合金からなるターゲット5とを配し、Arガスイオンビームを成膜室1内に導入してターゲット5に衝突させ、ターゲット5の構成原子をスパッタ放出させて基板3に供給し、ECRラジカル源6より酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを成膜室1内に導入して、ITO膜9を基板3上に成膜させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 成膜室内に基板と、金属又は合金を含むターゲットとを配し、希ガスのイオンビームを前記成膜室内に導入して前記ターゲットに衝突させ、該ターゲットの構成原子をスパッタ放出させて前記基板に供給し、酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを前記成膜室内に導入し、前記金属又は合金の酸化物を前記基板上に成膜させてなる透明導電膜を含むことを特徴とする透明導電膜成膜基板。

【請求項 2】 前記酸化ガスは、電子サイクロトロン共鳴によって生成されたものである請求項 1 記載の透明導電膜成膜基板。

【請求項 3】 前記透明導電膜は、前記基板上に成膜した有機材料を含む膜上に成膜してある請求項 1 又は 2 記載の透明導電膜成膜基板。

【請求項 4】 前記基板は、ガラス基板である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の透明導電膜成膜基板。

【請求項 5】 前記透明導電膜は、錫をドーブした酸化インジウム膜である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の透明導電膜成膜基板。

【請求項 6】 成膜室内に基板と、金属又は合金の酸化物を含むターゲットとを配し、希ガスのイオンビームを前記成膜室内に導入して前記ターゲットに衝突させ、該ターゲットの構成原子又は分子をスパッタ放出させて基板に供給し、酸素ガス、又は酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを前記成膜室内に導入し、前記金属又は合金の酸化物を前記基板上に成膜させてなる透明導電膜を含むことを特徴とする透明導電膜成膜基板。

【請求項 7】 前記酸化ガスは、電子サイクロトロン共鳴によって生成されたものである請求項 6 記載の透明導電膜成膜基板。

【請求項 8】 成膜室内に基板と、金属又は合金を含むターゲットとを配し、希ガスのイオンビームを前記成膜室内に導入して前記ターゲットに衝突させ、該ターゲットの構成原子をスパッタ放出させて前記基板に供給し、酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを前記成膜室内に導入して、前記金属又は合金の酸化物を含む透明導電膜を前記基板上に成膜させることを特徴とする透明導電膜成膜基板の製造方法。

【請求項 9】 前記酸化ガスは、マイクロ波を用いた電子サイクロトロン共鳴によって生成されたものである請求項 8 記載の透明導電膜成膜基板の製造方法。

【請求項 10】 前記電子サイクロトロン共鳴を発生させるためのマイクロ波パワーは、200W 以上である請

求項 9 記載の透明導電膜成膜基板の製造方法。

【請求項 11】 前記電子サイクロトロン共鳴を発生させるためのマイクロ波パワーは、300W 以上である請求項 10 記載の透明導電膜成膜基板の製造方法。

【請求項 12】 成膜室内に基板と、金属又は合金の酸化物を含むターゲットとを配し、希ガスのイオンビームを前記成膜室内に導入して前記ターゲットに衝突させ、該ターゲットの構成原子又は分子をスパッタ放出させて前記基板に供給し、酸素ガス、又は酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを前記成膜室内に導入して、前記金属又は合金の酸化物を含む透明導電膜を前記基板上に成膜させることを特徴とする透明導電膜成膜基板の製造方法。

【請求項 13】 前記酸化ガスは、マイクロ波を用いた電子サイクロトロン共鳴によって生成されたものである請求項 12 記載の透明導電膜成膜基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置、太陽電池等に備えられるものであり、錫をドーブした酸化インジウム (Indium Tin Oxide: ITO) 等の透明導電膜を成膜した透明導電膜成膜基板及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ITO、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化錫 (SnO<sub>2</sub>) 等からなる透明導電膜が成膜されたガラス基板等の基板は、LCD 及び EL 等の表示装置、太陽電池及び光センサ等の光起電力装置、薄膜トランジスタ (TFT) 等の半導体装置、光変調器及び光スイッチ等の光通信装置に用いられている。特に、ITO 膜は、可視透過率が高く、比抵抗が低いという性質を有しているので、液晶表示素子等のフラットパネルディスプレイ、太陽電池等の透明電極として広く用いられている。

【0003】従来、この ITO 膜は、真空蒸着法及びスパッタ法によってガラス基板上に、基板温度 300~400℃にて成膜されていた。DC スパッタ、DC マグネトロンスパッタ、及び RF マグネトロンスパッタ法等により透明導電膜を成膜する場合、基板及び膜は希ガス等のスパッタガスのプラズマにさらされており、プラズマ中の高速粒子及び負イオンの基板及び膜への衝突、又は侵入によってダメージを受け、形成された膜は比抵抗が高い、透過率が低いという物性を有することになると考えられるが、基板温度 300~400℃で成膜することにより、膜の結晶性が良好になるので比抵抗が低く、透過率が高くなると考えられている。

【0004】近年、ガラス基板上にポリマーフィルム等の有機材料を含む膜を成膜した上に透明導電膜を成膜したり、装置の軽量化を図ること等を目的として選択され

たポリイミド等の有機材料製の基板上に透明導電膜を成膜する必要性が生じているが、有機材料は真空中において耐熱限界温度が低く、分解するので、有機材料を含む場合、基板温度を上述したように300～400℃まで上げることができないという問題があった。そのため、低温で成膜した場合、有機材料を含む膜、又は有機材料を含む基板がプラズマによりダメージを受けるとともに、この上に成膜される透明導電膜の結晶性が悪くなり、物性が悪くなるので、透明導電膜成膜基板の品質が低下するという問題があった。

【0005】また、EL素子等の発光素子、光変調器及び光スイッチ等の光通信用の部品等を構成する基板上に成膜される透明導電膜として、より平滑なものが要求されている。例えば薄膜EL素子の場合、ガラス基板上に、透明導電膜、絶縁層、発光層、絶縁層、Al電極を順次形成しており、透明導電膜の表面の凹凸が大きい場合、その上に形成される各層も表面の凹凸が大きくなり、発光層からの光放出が不均一になり、電界が不均一に印加されることにより絶縁破壊が生じるので、透明導電膜表面の平坦化が望まれていた。

【0006】本発明は斯かる事情に鑑みてなされたものであり、成膜室内に基板と、金属又は合金を含むターゲットとを配し、希ガスのイオンビームを成膜室内に導入してターゲットに衝突させ、ターゲットの構成原子をスパッタ放出させて基板に供給し、電子サイクロトロン共鳴によって生じた酸化ガスを成膜室内に導入して金属又は合金の酸化物を基板上に成膜させることにより、比抵抗が低く、透過率が高く、良好な平坦性を有するとともに、有機材料を含む膜上、又は有機材料を含む基板上に、有機材料がダメージを受けることなく成膜できる、透明導電膜成膜基板及びその製造方法を提供することを目的とする。ここで、基板とは、ガラス基板及びポリイミド等の有機材料を含むフレキシブル基板等を指し、透明導電膜成膜基板とは、基板上に直接透明導電膜を成膜した基板、及び基板上に形成された他の層上に透明導電膜を成膜した基板を指し、基板の一面のみでなく、両面に透明導電膜を成膜した基板も含む。また、酸化ガスとは、酸素ラジカル、酸素イオン、酸素生ガス及びそれらの混合ガスをいう。

【0007】また、本発明は、透明導電膜を、錫をドーブした酸化インジウム膜から構成することにより、さらに、透過率が高くなり、比抵抗が小さくなるので、液晶表示素子等のフラットパネルディスプレイ、太陽電池等に用いることができる透明導電膜成膜基板を提供することを目的とする。

【0008】そして、本発明は、電子サイクロトロン共鳴を発生させるためのマイクロ波パワーを200W以上にすることにより、金属の酸化の度合いが適度であり、さらに、得られた透明導電膜の透過率が高く、比抵抗が小さく、平坦性が良好になる透明導電膜成膜基板の製造

方法を提供することを目的とする。

【0009】さらに、本発明は、電子サイクロトロン共鳴を発生させるためのマイクロ波パワーを300W以上にすることにより、金属の酸化の度合いが適度であり、さらに、得られた透明導電膜の透過率が高く、比抵抗が小さく、平坦性が良好になる透明導電膜成膜基板の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】第1発明の透明導電膜成膜基板は、成膜室内に基板と、金属又は合金を含むターゲットとを配し、希ガスのイオンビームを前記成膜室内に導入して前記ターゲットに衝突させ、該ターゲットの構成原子をスパッタ放出させて前記基板に供給し、酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを前記成膜室内に導入し、前記金属又は合金の酸化物を前記基板上に成膜させてなる透明導電膜を含むことを特徴とする。

【0011】第1発明の透明導電膜成膜基板は、イオンビームスパッタ法により、希ガスのイオンビームを成膜室内に導入して成膜されるものであり、成膜過程で基板及び膜がプラズマにさらされることがないので、プラズマ中の高速粒子及び負イオンが基板及び膜に衝突、又は侵入して膜がダメージを受けることがなく、しかも酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを基板に供給しているので反応性が高く、室温下で、酸化の度合いが適度である透明導電膜が成膜され得る。従って、比抵抗が低く、透過率が高いという良好な物性を有する。また、プラズマによるダメージを受けないこと、室温で成膜し得ること、成膜速度が適切に遅いこと等の点から透明導電膜の表面に凹凸が生じず、表面の平坦性も良好である。そして、高温下ではダメージを受ける有機材料を含む基板上に、透明導電膜を成膜することが可能である。

【0012】第2発明の透明導電膜成膜基板は、第1発明において、前記酸化ガスが、電子サイクロトロン共鳴によって生成されたものであることを特徴とする。第2発明においては、酸化ガスに酸素ラジカルがさらに多く含まれるので、金属の酸化の度合いが適度になり、透明導電膜の物性がさらに向上する。

【0013】第3発明の透明導電膜成膜基板は、第1又は第2発明において、前記透明導電膜が、前記基板上に成膜した有機材料を含む膜上に成膜してあることを特徴とする。第3発明においては、高温下ではダメージを受ける有機材料を含む膜上に、透明導電膜が成膜され得る。

【0014】第4発明の透明導電膜成膜基板は、第1乃至第3発明のいずれかにおいて、前記基板が、ガラス基板であることを特徴とする。第4発明においては、基板がガラス基板であり、しかも良好な品質を有しているので、LCD及びEL等の表示装置、太陽電池及び光センサ等の光起電力装置、TFT等の半導体装置、光変調器及び光スイッチ等の光通信装置等に用いることができ

る。

【0015】第5発明の透明導電膜成膜基板は、第1乃至第4発明のいずれかにおいて、前記透明導電膜が、錫をドーブした酸化インジウム膜であることを特徴とする。第5発明においては、さらに、透過率が高くなり、比抵抗が小さくなるので、液晶表示素子等のフラットパネルディスプレイ、太陽電池等に用いることができる。

【0016】第6発明の透明導電膜成膜基板は、成膜室内に基板と、金属又は合金の酸化物を含むターゲットとを配し、希ガスのイオンビームを成膜室内に導入して前記ターゲットに衝突させ、該ターゲットの構成原子又は分子をスパッタ放出させて基板に供給し、酸素ガス、又は酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを前記成膜室内に導入し、前記金属又は合金の酸化物を前記基板上に成膜させてなる透明導電膜を含むことを特徴とする。

【0017】第6発明の透明導電膜成膜基板は、希ガスのイオンビームを成膜室内に導入して成膜されるものであり、成膜過程で基板及び膜がプラズマにさらされることがないので、膜がダメージを受けることがなく、室温下で、酸化の度合いが適度である透明導電膜が成膜され得る。従って、低比抵抗、高透過率という良好な物性を有する。また、表面の平坦性も良好である。そして、高温下ではダメージを受ける有機材料を含む膜上、又は有機材料を含む基板上に、透明導電膜を成膜することが可能である。

【0018】第7発明の透明導電膜成膜基板は、第6発明において、前記酸化ガスが、電子サイクロトロン共鳴によって生成されたものであることを特徴とする。第7発明においては、酸化ガスに酸素ラジカルがさらに多く含まれるので、成膜される透明導電膜の物性がさらに向上する。

【0019】第8発明の透明導電膜成膜基板の製造方法は、成膜室内に基板と、金属又は合金を含むターゲットとを配し、希ガスのイオンビームを前記成膜室内に導入して前記ターゲットに衝突させ、該ターゲットの構成原子をスパッタ放出させて前記基板に供給し、酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを前記成膜室内に導入して、前記金属又は合金の酸化物を含む透明導電膜を前記基板上に成膜させることを特徴とする。

【0020】第8発明においては、通常のスパッタ法より高真空下で成膜を行うことが可能であり、膜中へのガスの混入を少なくすることができ、反応性も高くなる。そして、希ガスのイオンビームを成膜室内に導入しており、成膜過程で基板及び膜がプラズマにさらされることがないので、プラズマ中の高速粒子及び負イオンが基板及び膜に衝突、又は侵入して膜がダメージを受けることがなく、しかも酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを基板に供給するので反応性が高く、基板温度を高温にしなくても、室温で、酸化の度合いが適度である透明導電膜を成膜することができる。従って、比抵抗が低く、透

過率が高いという良好な物性を有した透明導電膜成膜基板が得られる。また、プラズマによるダメージを受けないこと、室温で成膜すること、成膜速度が適切に遅いこと、高真空下で成膜すること等の点から透明導電膜の表面に凹凸が生じず、表面の平坦性も良好である。以上のように、室温で、良好な物性を有した透明導電膜を成膜することができるので、第8発明の製造方法により、有機材料を含む膜、又は有機材料を含む基板上に、透明導電膜を成膜することが可能である。

【0021】第9発明の透明導電膜成膜基板の製造方法は、第8発明において、前記酸化ガスが、マイクロ波を用いた電子サイクロトロン共鳴によって生成されたものであることを特徴とする。第9発明においては、酸化ガスに酸素ラジカルがさらに多く含まれるので、金属の酸化の度合いが適度になり、透明導電膜の物性がさらに向上する。

【0022】第10発明の透明導電膜成膜基板の製造方法は、第9発明において、前記電子サイクロトロン共鳴を発生させるためのマイクロ波パワーは、200W以上であることを特徴とする。第10発明においては、さらに、得られた透明導電膜の透過率が高く、比抵抗が小さく、平坦性が良好である。透明導電膜の酸素欠陥が多い場合、透過率が小さくなり、また比抵抗も大きくなるが、前記マイクロ波パワーが高くなると酸化ガス中のラジカル濃度が高くなり、金属の酸化の度合いが適度になるので、透明導電膜の透過率が高くなり、比抵抗が小さくなると考えられる。

【0023】第11発明の透明導電膜成膜基板の製造方法は、第10発明において、前記電子サイクロトロン共鳴を発生させるためのマイクロ波パワーは、300W以上であることを特徴とする。第11発明においては、さらに、得られた透明導電膜は、透過率が高く、比抵抗が小さく、平坦性が良好である。

【0024】第12発明の透明導電膜成膜基板の製造方法は、成膜室内に基板と、金属又は合金の酸化物を含むターゲットとを配し、希ガスのイオンビームを前記成膜室内に導入して前記ターゲットに衝突させ、該ターゲットの構成原子又は分子をスパッタ放出させて前記基板に供給し、酸素ガス、又は酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを前記成膜室内に導入して、前記金属又は合金の酸化物を含む透明導電膜を前記基板上に成膜させることを特徴とする。

【0025】第12発明においては、通常のスパッタ法より高真空下で成膜を行うことが可能であり、膜中へのガスの混入を少なくすることができ、反応性も高くなる。そして、希ガスのイオンビームを成膜室内に導入しており、成膜過程で基板及び膜がプラズマにさらされることがないので、膜がダメージを受けることがなく、基板温度を高温にしなくても、室温で、酸化の度合いが適度である透明導電膜を成膜することができる。従って、

比抵抗が低く、透過率が高いという良好な物性を有した透明導電膜成膜基板が得られる。また、プラズマによるダメージを受けないこと、室温で成膜し得ること、成膜速度が適切に遅いこと、高真空下で成膜すること等の点から透明導電膜の表面に凹凸が生じず、表面の平坦性も良好である。従って、室温で、良好な物性を有した透明導電膜を成膜することができるので、有機材料を含む膜上、又は有機材料を含む基板の上に、透明導電膜を成膜することが可能である。

【0026】第13発明の透明導電膜成膜基板の製造方法は、第12発明において、前記酸化ガスが、マイクロ波を用いた電子サイクロトロン共鳴によって生成されたものであることを特徴とする。第13発明においては、酸化ガスに酸素ラジカルがさらに多く含まれるので、成膜される透明導電膜の物性がさらに向上する。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその実施の形態を示す図面に基づいて具体的に説明する。

実施の形態1. 図1は、本発明の実施の形態1に係る透明導電膜成膜装置を示す断面図であり、図中1は成膜室である。成膜室1内には、基板ホルダ2に保持されたガラス製の基板3が配置されており、この基板3に対向させて、ターゲットホルダ4に保持されたインジウム（In）と錫（Sn）との合金からなるターゲット5が配置されている。ターゲット5のInとSnとのmol %比は、95.4:4.6である。成膜室1には、ECRラジカル源6より酸素ラジカルを主に含む酸化ガスが、カウフマン型のイオンガン7よりArイオンビームが各々供給されるようになっている。20

【0028】ECRラジカル源6は、放電室61と、放電室61にマイクロ波を導入するためのマイクロ波導波管62内に挿通されたアンテナ63と、放電室61の外壁に設けられ、磁場を形成する永久磁石66とを備える。放電室61は水供給管65内を通る水によって冷却されており、ガス供給管64から酸素ガスが供給されるようになっている。酸素ガスを放電室61に導入し、これを磁場をかけた状態でマイクロ波により励起すると、電子サイクロトロン共鳴によりプラズマが発生する。このプラズマには酸素ラジカルが多く含まれており、内外の圧力差によってラジカルが主に引き出されるようになっている。40

【0029】イオンガン7は、フィラメント71、陽極72、マグネットコイル73、引出し電極74及びガス導入管75を備えており、放電によって高密度プラズマを形成し、引出し電極74よりイオンビームを引き出すようにしてある。この実施の形態においては、Arガスのイオンビームが成膜室1に導入される。そして、成膜室1内は、クライオポンプ8により真空にされる。

【0030】以上のように構成された透明導電膜成膜装置を用いて、基板3上にITO膜9を成膜する場合、ク

ライオポンプ8により成膜室1内を0.017Paの真空にし、イオンガン7よりArガスのイオンビームを成膜室内1に導入してターゲット5に衝突させ、ターゲットの構成原子をスパッタ放出させて、基板3に供給する。そして、ECRラジカル源6より酸素ラジカルも成膜室1内に導入し、基板3に供給して、基板3を加熱することなく、室温で、基板3上にITO膜9を成膜する。

【0031】以下に、他の成膜条件を一定にし、ECRラジカル源6のECRマイクロ波パワーを変えて成膜した場合のITO膜9の成膜速度、透過率、比抵抗及び表面粗さRaとECRマイクロ波パワーとの関係を調べた結果を示す。表1に成膜条件を示す。

【0032】

【表1】

表1

ターゲット	In-Sn (95.4:4.6mol%)
基板温度	室温
Ar流量	4.0CCM
O <sub>2</sub> 流量	8.0CCM
イオンガン	800eV、60mA
ECRラジカル源	0~450W
成膜中の圧力	0.017Pa
背圧	9.1×10 <sup>-6</sup> Pa
膜厚	70nm
成膜速度	6nm/min

【0033】図2は、表1の成膜条件で、ECRラジカル源6のECRマイクロ波パワーを変えて成膜した場合の成膜速度とECRマイクロ波パワーとの関係を示したグラフである。図2より、ECRマイクロ波パワーが大きくなるに従って、成膜速度は減少するが、減少の程度は量産性を確保するのに十分な値であることが判る。

【0034】図3は、表1の成膜条件で、ECRラジカル源6のECRマイクロ波パワーを変えて成膜した場合の波長550nmにおける透過率とECRマイクロ波パワーとの関係を示したグラフである。透過率は、分光光度計により測定した。図3より、ECRマイクロ波パワーが大きくなるに従って、透過率は増大することが判る。これは、ITO膜9の酸素欠陥が多い場合、透過率が小さくなるが、ECRマイクロ波パワーが大きくなると、ECRラジカル源6において生成される酸素ラジカルの量が増加し、In及びSnの酸化の度合いが適度になるので、透過率が高くなると考えられる。

【0035】図4は、表1の成膜条件で、ECRラジカル源6のECRマイクロ波パワーを変えて成膜した場合の比抵抗とECRマイクロ波パワーとの関係を示したグ

ラフである。比抵抗は、四探針法により測定した。図 4 より、ECR マイクロ波パワーが 200W であるときに比抵抗は最大となり、200W を越えると、小さくなることが判る。これは、ECR マイクロ波パワーが 0W の場合は、酸化ガスとして酸素生ガスのみが基板 3 に供給されるので、生成された膜は  $I_n$  及び  $S_n$  の酸化が不十分であり、金属的な性質を帯びるので比抵抗は小さく、ECR マイクロ波パワーが大きくなるに従って酸素ラジカルが生成されるので、或る程度、 $I_n$  及び  $S_n$  の酸化が進行して比抵抗が大きくなるが、ECR マイクロ波パ

ワ ー が 200W を 越 え る と 酸 素 ラ ジ カ ル の 生 成 量 が 増 え る の で さ ら に  $I_n$  及 び  $S_n$  の 酸 化 が 進 行 し て  $I_n:O_3$  の 組 成 に 近 く な り、酸 化 の 度 合 い が 適 度 に な っ て 比 抵 抗 が 下 が っ た も の と 考 え ら れ る。

【0036】図 5 は、表 1 の成膜条件で、ECR ラジカル源 6 の ECR マイクロ波パワーを変えて成膜した場合の平均表面粗さ  $R_a$  と ECR マイクロ波パワーとの関係\*

10 \* を示したグラフである。平均表面粗さ  $R_a$  は、AFM (Atomic Force Microscope) により測定した。図 5 より、ECR マイクロ波パワーが 450W である場合、 $R_a = 0.26 \text{ nm}$  であり、この値は、DC マグネトロンスパッタ法又は RF マグネトロンスパッタ法により量産されている透明導電膜成膜基板の値の 10 分の 1 以下である。これは、本発明に係る成膜方法においては、プラズマによるダメージを受けないこと、室温で成膜すること、成膜速度が適切に遅いこと、高真空下で成膜すること等の点から透明導電膜の表面に凹凸が発生するのが抑制されたためと考えられる。

【0037】表 2 に、従来の DC マグネトロンスパッタ法 (基板温度: 300℃) で製造された他社の ITO 膜成膜基板 A 及び B の ITO 膜の物性を測定した結果を示す。

【0038】

【表 2】

表 2

基板	透過率(%)	比抵抗( $\Omega \text{cm}$ )	$R_a(\text{nm})$	膜厚
A		$2.55 \times 10^{-4}$	5	85
B	81.5	$2.93 \times 10^{-4}$	35	160

【0039】図 2 乃至図 5、及び表 2 より、本発明の製造方法により製造された透明導電膜成膜基板の ITO 膜 9 は、従来品と同程度の比抵抗及び透過率を有し、従来品より良好な平坦性を有していることが判る。特に、ECR マイクロ波パワーを 200W 以上、好ましくは 300W 以上にした場合に、良好な物性を有することが判る。

【0040】図 6 及び図 7 は、 $I_n$  と  $S_n$  との mol % 比が 95.4 : 4.6 であるターゲット 5 を用い、イオンガン 7 の Ar イオンビームエネルギー 650 eV、ECR ラジカル源 6 の ECR マイクロ波パワー 450W、基板非加熱の成膜条件で、イオンガン 7 の Ar イオンビーム電流を変えて成膜した場合における物性と Ar イオンビーム電流との関係を示したグラフであり、図 6 は透過率及び比抵抗、図 7 は平均表面粗さ  $R_a$  及び成膜速度を示す。図 6 より、透過率はほとんど変わらず、比抵抗は Ar イオンビーム電流 40mA 以上で良好であり、図 7 より、平均表面粗さ  $R_a$  は良好であり、成膜速度は Ar イオンビーム電流 50mA 以上で良好な成膜速度が得られることが判る。

【0041】図 8 及び図 9 は、 $I_n$  と  $S_n$  との mol % 比が 95.4 : 4.6 であるターゲット 5 を用い、イオンガン 7 の Ar イオンビーム電流 60mA、ECR ラジカル源 6 の ECR マイクロ波パワー 450W、基板非加熱の成膜条件で、イオンガン 7 の Ar イオンビームエネルギーを変えて成膜した場合における物性と Ar イオンビームエネルギーとの関係を示したグラフであり、図 8 の縦軸は

30 透過率及び比抵抗、図 9 の縦軸は平均表面粗さ  $R_a$  及び成膜速度である。図 8 より、Ar イオンビームエネルギー 300 eV 以上で透過率は 80% 以上になり、比抵抗は Ar イオンビームエネルギー 500 ~ 650 eV で小さく、図 9 より、平均表面粗さ  $R_a$  は良好であり、成膜速度は Ar イオンビームエネルギー 500 eV 以上で良好になることが判る。

【0042】上述したように、この実施の形態の製造方法により得られた基板 3 上の ITO 膜 9 は、良好な物性を有する。そして、この製造方法においては、基板 3 を加熱することなく、室温で ITO 膜 9 を成膜することができるので、ポリマーフィルム等の有機材料を含む膜上、又はポリイミド等の有機材料を含む基板 3 上に有機材料がダメージを受けることなく ITO 膜 9 を成膜することができ、この ITO 膜 9 を成膜した基板 3 は、LCD 及び EL 等の表示装置、太陽電池及び光センサ等の光起電力装置、TFT 等の半導体装置、光変調器及び光スイッチ等の光通信装置等に広く用いることができる。

【0043】以下に、この実施の形態に係る ITO 膜 9 を成膜した基板 3 を EL 素子に適用した場合について説明する。図 10 は、この実施の形態に係る ITO 膜 9 を含む EL 素子を示す断面図である。この EL 素子においては、基板 3 に、透明電極としての ITO 膜 9、 $Y_2O_3$  からなる絶縁層 10、Mn をドープした ZnS からなる発光層 11、絶縁層 10 及び Al 電極 12 がこの順に形成されている。この EL 素子においては、ITO 膜 9 の表面が平滑であり、その上に形成される各層の表面も

平滑であるので、上下の電極間に数kHz、100～200V程度の交流電圧を印加すると、絶縁層10と発光層11との界面から均一に電子が発光層11の伝導帯に励起され、加速されて発光中心を励起し、均一に発光される。また、電界が均一に印加されるので、絶縁破壊が生じにくい。

【0044】実施の形態2. 図11は、本発明の実施の形態2に係る透明導電膜成膜装置を示す断面図であり、図中、図1と同一部分は同一符号を付してある。この実施の形態2に係る透明導電膜成膜装置においては、ECRラジカル源6から酸素ラジカルが供給される代わりに、酸素ガス供給管14より酸素ガスが供給される。そして、ターゲット15はInとSnとの合金製ではなく、In及びSnの酸化物からなる。

【0045】以上のように構成された透明導電膜成膜装置を用いて、基板3にITO膜9を成膜する場合、クライオポンプ8により成膜室1内を0.017Paの真空中にし、イオンガン7よりArガスのイオンビームを成膜室内1に導入してターゲット15に衝突させ、ターゲットの構成原子又は分子をスパッタ放出させて、基板3に供給する。酸素ガスも酸素ガス供給管14より成膜室1に導入し、基板3上にITO膜9を成膜する。

【0046】図12及び図13は、InOとSnO<sub>2</sub>とのmol %比が95.4:4.6である酸化物製のターゲット15を用い、イオンガン7のArイオンビームエネルギー800eV、Arイオンビーム電流60mA、基板非加熱の成膜条件で、酸素分圧を変えて成膜した場合における物性と酸素分圧との関係を示したグラフであり、図12の縦軸は透過率及び比抵抗、図13の縦軸は平均表面粗さRa及び成膜速度である。図12より、酸素分圧が高くなる程、透過率が高くなり、比抵抗が低くなることが判り、図13より、平均表面粗さRa及び成膜速度は略一定であることが判る。

【0047】この実施の形態の製造方法により得られた基板3上のITO膜9も、実施の形態1と同様に、良好な物性を有する。そして、この製造方法においても、基板3を加熱することなく、室温でITO膜9を成膜することができるので、有機材料を含む膜上、又は有機材料を含む基板3上に有機材料がダメージを受けることなくITO膜9を成膜することができ、LCD及びEL等の表示装置、太陽電池及び光センサ等の光起電力装置、TFT等の半導体装置、光変調器及び光スイッチ等の光通信装置等に広く用いることができる。

【0048】なお、前記実施の形態1及び2においては、透明導電膜としてITO膜9を成膜した場合につき説明しているがこれに限定されるものではなく、例えば、ZnO及びSnO<sub>2</sub>等の透明導電膜の成膜にも適用することが可能である。この場合、実施の形態1においては、ターゲット5はZn又はSnから構成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ドープのZnO膜を成膜するときは、ターゲット5

はZnとAlとの合金から構成する。実施の形態2においては、ターゲット15はZnO又はSnO<sub>2</sub>から構成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ドープのZnO膜を成膜するときは、ターゲット15はZnOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との混合物から構成する。

【0049】そして、成膜中の圧力等の成膜条件は、前記実施の形態1及び2において説明した成膜条件に限定されるものではない。また、イオンガン7から成膜室1内に導入される希ガスはArに限定されるものではない。さらに、酸化ガスは、ECRラジカル源6により生成されたものに限定されず、RF（高周波）ラジカル源等により生成されたものでもよい。また、前記実施の形態2においては、成膜室1に酸素ガスを導入する場合につき説明しているが、これに限定されるものではなく、酸素ラジカルを含む酸化ガスを導入することにしてもよい。

#### 【0050】

【発明の効果】以上、詳述したように、第1発明の透明導電膜成膜基板は、希ガスのイオンビームを成膜室内に導入して成膜されるものであり、成膜過程で基板及び膜がプラズマにさらされることがないので、プラズマ中の高速粒子及び負イオンが基板及び膜に衝突、又は侵入して膜がダメージを受けることがなく、しかも酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを基板に供給しているので反応性が高く、室温下で、酸化の度合いが適度である透明導電膜が成膜され得る。従って、比抵抗が低く、透過率が高いという良好な物性を有する。また、プラズマによるダメージを受けないこと、室温で成膜し得ること、成膜速度が適切に遅いこと等の点から透明導電膜の表面に凹凸が生じず、表面の平坦性も良好である。従って、高温下ではダメージを受ける有機材料を含む基板上に、透明導電膜を成膜することが可能である。

【0051】第2発明による場合は、電子サイクロトロン共鳴により酸化ガスが生成されるので、酸化ガスに酸素ラジカルがさらに多く含まれ、金属の酸化の度合いが適度になり、透明導電膜の物性がさらに向上する。

【0052】第3発明による場合は、室温で成膜され得るので、高温下ではダメージを受ける有機材料を含む膜上に透明導電膜が成膜され得る。

【0053】第4発明による場合は、基板がガラス基板であり、しかも良好な品質を有しているので、LCD及びEL等の表示装置、太陽電池及び光センサ等の光起電力装置、TFT等の半導体装置、光変調器及び光スイッチ等の光通信装置等に用いることができる。例えば、第3発明に係る透明導電膜成膜基板をEL素子に適用した場合、基板上に成膜した透明導電膜上に形成される各層も表面が平滑になり、発光層から均一に発光される。また、電界が均一に印加されることにより、絶縁破壊が生じにくい。

【0054】第5発明による場合は、透明導電膜が錫を



ドープした酸化インジウム膜であり、さらに、透過率が高くなり、比抵抗が小さくなるので、液晶表示素子等のフラットパネルディスプレイ、太陽電池等に用いることができる。

【0055】第6発明の透明導電膜成膜基板は、希ガスのイオンビームを成膜室内に導入して成膜されるものであり、成膜過程で基板及び膜がプラズマにさらされることがないので、膜がダメージを受けることがなく、室温で、酸化の度合いが適度である透明導電膜が成膜され得る。従って、低比抵抗、高透過率という良好な物性を有する。また、表面の平坦性も良好である。そして、高温下ではダメージを受ける有機材料を含む膜上、又は有機材料を含む基板上に、透明導電膜を成膜することが可能である。

【0056】第7発明による場合は、電子サイクロトロン共鳴により酸化ガスが生成されるので、酸化ガスに酸素ラジカルがさらに多く含まれ、成膜される透明導電膜の物性がさらに向上する。

【0057】第8発明の透明導電膜成膜基板の製造方法による場合は、通常のスパッタ法より高真空中で成膜を行うことが可能であり、膜中へのガスの混入を少なくすることができ、反応性も高くなる。そして、希ガスのイオンビームを成膜室内に導入しており、成膜過程で基板及び膜がプラズマにさらされることがないので、膜がダメージを受けることがなく、しかも酸素ラジカルを主成分とする酸化ガスを基板に供給するので反応性が高く、基板温度を高温にしなくても、室温で、酸化の度合いが適度である透明導電膜を成膜することができる。従って、得られた透明導電膜は、比抵抗が低く、透過率が高いという良好な物性を有する。また、プラズマによるダメージを受けないこと、室温で成膜し得ること、成膜速度が適切に遅いこと、高真空中で成膜すること等の点から透明導電膜の表面に凹凸が生じず、表面の平坦性も良好である。以上のように、室温で、良好な物性を有した透明導電膜を成膜することができるので、第8発明の製造方法により、有機材料を含む膜、又は有機材料を含む基板上に、透明導電膜を成膜することが可能である。

【0058】第9発明による場合は、電子サイクロトロン共鳴により酸化ガスが生成されるので、酸化ガスに酸素ラジカルがさらに多く含まれ、金属の酸化の度合いが適度になり、透明導電膜の物性がさらに向上する。

【0059】第10発明による場合は、電子サイクロトロン共鳴を発生させるためのマイクロ波パワーが200W以上であるので、さらに、得られた透明導電膜の透過率が高く、比抵抗が小さく、平坦性が良好である。

【0060】第11発明による場合は、電子サイクロトロン共鳴を発生させるためのマイクロ波パワーが300W以上であるので、さらに、得られた透明導電膜は、透過率が高く、比抵抗が小さく、平坦性が良好である。

【0061】第12発明による場合は、通常のスパッタ

法より高真空中で成膜を行うことが可能であり、成膜過程で基板及び膜がプラズマにさらされることがないので、膜がダメージを受けることがなく、基板温度を高温にしなくても、室温で、酸化の度合いが適度である透明導電膜を成膜することができる。従って、比抵抗が低く、透過率が高いという良好な物性を有した透明導電膜成膜基板が得られる。また、表面の平坦性も良好である。以上のように、室温で、良好な物性を有した透明導電膜を成膜することができるので、有機材料を含む膜上、又は有機材料を含む基板上に、透明導電膜を成膜することが可能である。

【0062】第13発明による場合は、電子サイクロトロン共鳴により酸化ガスが生成されるので、酸化ガスに酸素ラジカルがさらに多く含まれ、成膜される透明導電膜の物性がさらに向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1に係る透明導電膜成膜装置を示す断面図である。

【図2】成膜速度とECRマイクロ波パワーとの関係を示したグラフである。

【図3】波長550nmにおける透過率とECRマイクロ波パワーとの関係を示したグラフである。

【図4】比抵抗とECRマイクロ波パワーとの関係を示したグラフである。

【図5】平均表面粗さRaとECRマイクロ波パワーとの関係を示したグラフである。

【図6】透過率及び比抵抗とArイオンビーム電流との関係を示したグラフである。

【図7】平均表面粗さRa及び成膜速度とArイオンビーム電流との関係を示したグラフである。

【図8】透過率及び比抵抗とArイオンビームエネルギーとの関係を示したグラフである。

【図9】平均表面粗さRa及び成膜速度とArイオンビームエネルギーとの関係を示したグラフである。

【図10】実施の形態1に係るITO膜を含むEL素子を示す断面図である。

【図11】本発明の実施の形態2に係る透明導電膜成膜装置を示す断面図である。

【図12】透過率及び比抵抗と酸素分圧との関係を示したグラフである。

【図13】平均表面粗さRa及び成膜速度と酸素分圧との関係を示したグラフである。

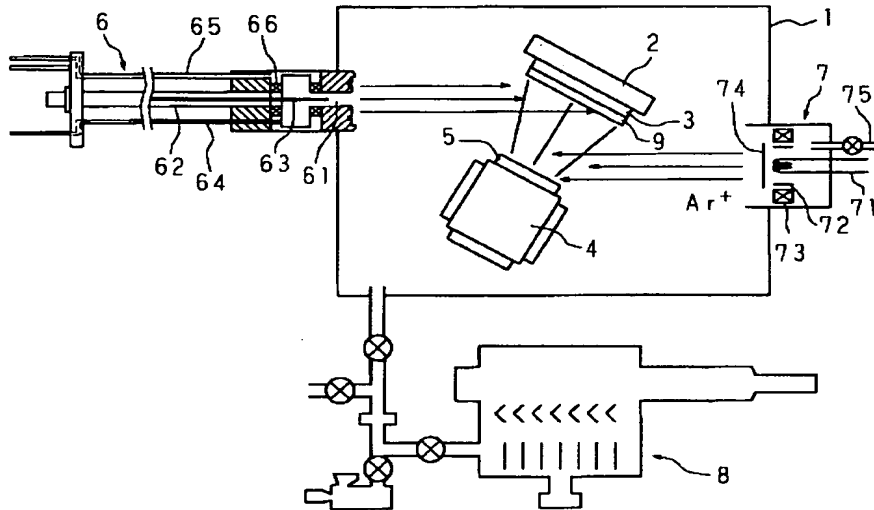
【符号の説明】

- 1 成膜室
- 3 基板
- 5 ターゲット
- 6 ECRラジカル源
- 7 イオンガン
- 8 クライオポンプ
- 9 ITO膜

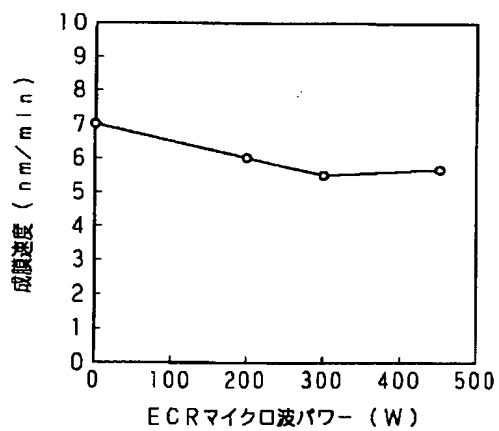
1.4 酸素ガス供給管

\* \* 15 ターゲット

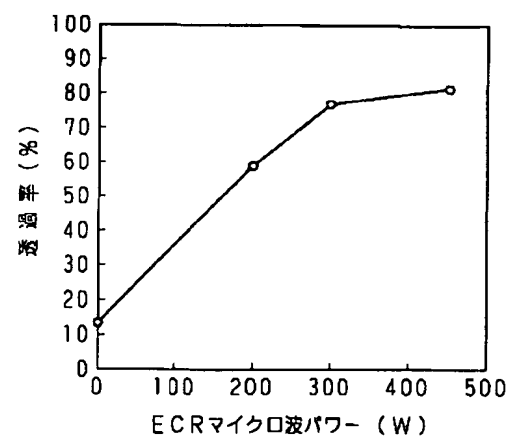
【図1】



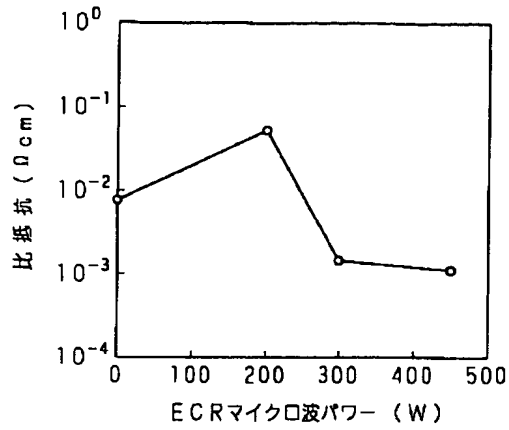
【図2】



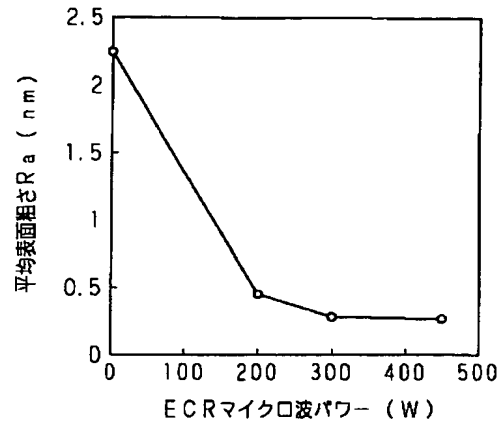
【図3】



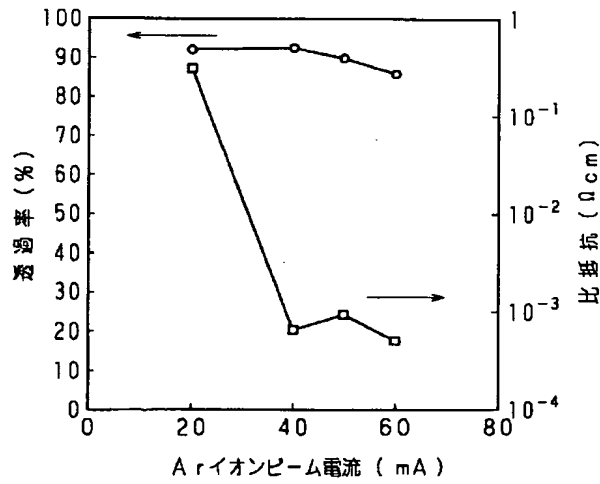
【図4】



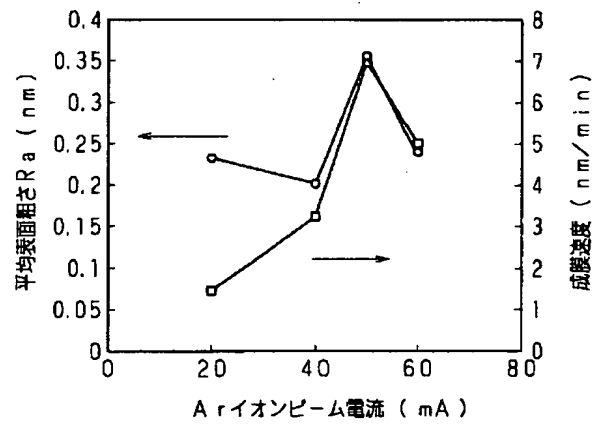
【図5】



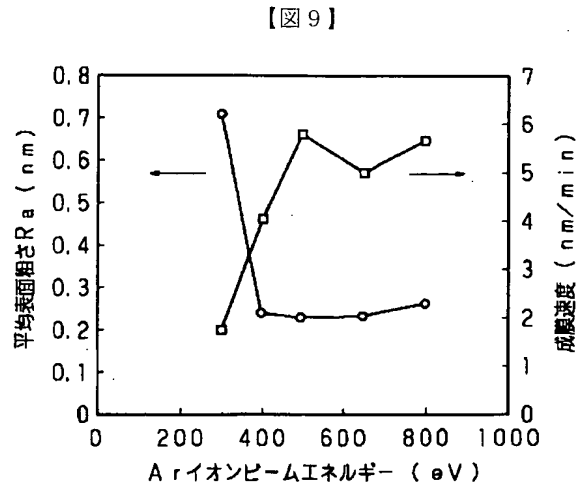
【図6】



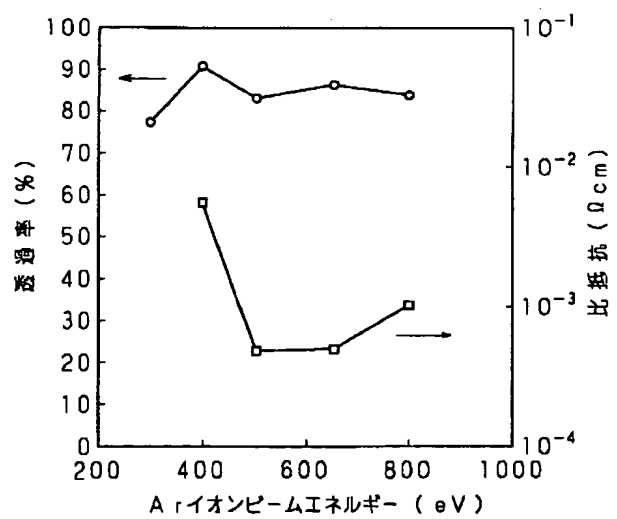
【図7】



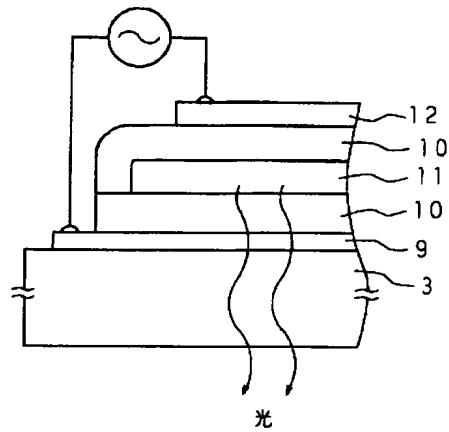
【図8】



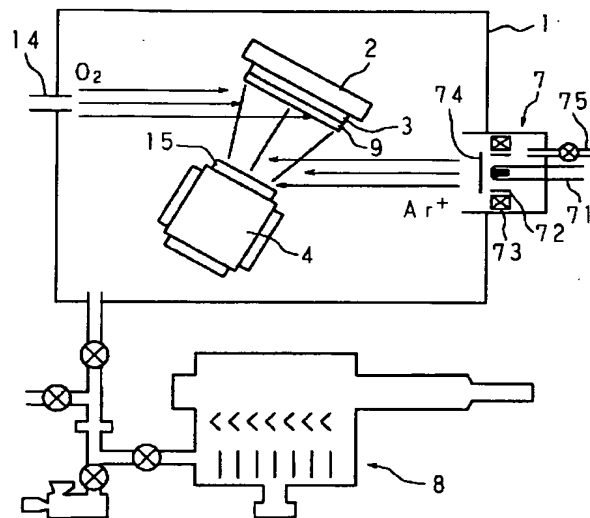
【図9】



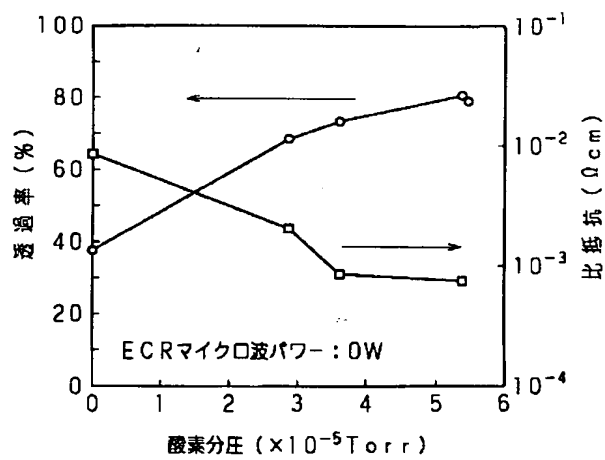
【図10】



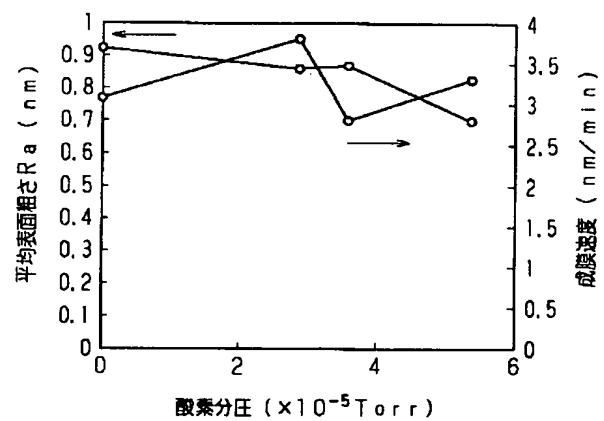
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4K029 AA09 AA24 BA43 BA45 BA50  
 BC09 BD00 BD01 CA08 DC03  
 DC04 DC05 DC37 DE01 EA09  
 FA07  
 5F051 CB15 CB29 FA03 FA04 GA03  
 5G307 FA01 FA02 FB01 FC09 FC10  
 5G323 BA01 BB05